بررسی مقایسه‌ای اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن و زیرکونیم بر ریزساختار و خواص دیرگدازهای MgO-CaO*

(یادداشت پژوهشی)

سلمان قاسمی کهریزسنگی[۱]   علی نعمتی[۲]   حسن قیصری ده شیخ[۳]

چکیده

استفاده از دیرگدازهای منیزیا- دولومایی به دلیل مقاومت به هیدراته شدن ضعیف در صنایع مختلف با محدودیت روبه رو شده است. در فعالیت حاضر اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن و زیرکونیم بر ریزساختار و مقاومت به هیدراته شدن دیرگدازهای منیزیا- دولومایی مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی و به منظور بررسی‌های فاز ازآنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شده است. نتایج نشان داد که استفاده از نانو ذرات اکسید آهن منجر به تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل C_2F، C_3A و CAF می‌شود. این فازها در دمای پخت نمونه‌ها به صورت فازمایع درآمده و دانه‌های منیزیا، کلسیا و مرزدانه ها را احاطه کرده و منجر به افزایش دانسیته، کاهش تخلخل‌ها و در نتیجه بهبود مقاومت به هیدراته شدن نمونه ها شده است. استفاده از نانوذرات اکسید زیرکونیم به واسطه تشکیل فاز زیرکونات کلسیم که در دمای زینتر نمونه‌ها به صورت جامد حضور داشته، منجر به افزایش مقاومت به هیدراته شدن نمونه‌ها شده‌است. نتایج نشان داد که نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید زیرکونیم در مقایسه با نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری برخوردار می‌باشند. نمونه ($MC_{35}F_4Z_2$) دارای مقاومت به هیدراته شدن بالاتری نسبت به تمام نمونه-های شامل نانو ذرات اکسید آهن و نمونه‌های شامل ۲، ۶،۴٪ وزنی نانو ذرات زیرکونیا می‌باشد و به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شده است.

واژه های کلیدی دیرگداز منیزیا–دولومایی، *هیدراته شدن*، نانو ذرات اکسید زیرکونیم، نانو ذرات اکسید آهن

Comparison of the Effect of Adding Iron and Zirconium Oxide Nanoparticles on Microstructure and Properties of MgO-CaO Refractories

S. Ghasemi-Kahrizsangi   A. Nemati   H. Gheisari Dehsheikh,

Abstract

The use of magnesia-doloma refractories is restricted due to their poor hydration resistance in variety industrial applications. In this investigation the effect of nano-Fe_2O_3 and nano-ZrO_2 addition on the microstructure and hydration resistance of magnesia-doloma refractories was investigated. SEM and XRD analysis were used to investigate the microstructure and phases. Results show that the using nano-Fe_2O_3 causes the formation of low melting phases such as C_2F, C_3A and CAF surrounding CaO, MgO grains and grain boundaries at the working temperature which increased the hydration resistance, density, and decreased the porosity. Using nano-ZrO_2 led to the formation of $CaZrO_3$ phase in solid state at the working temperature which increased the hydration resistance. The results also show that the samples containing nano-ZrO_2 have high hydration resistance compared to samples with nano-Fe_2O_3. The $MC_{35}F_4Z_2$ sample, showed the highest hydration resistance than all nano-Fe_2O_3 samples and samples which contained 2, 4 and 6 wt. % nano-ZrO_2.

Key Words

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ   و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ   به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسندهٔ مسئول،کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.   Email:Salman.gh1367@gmail.com

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۳) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، مرکزتحقیقات مواد پیشرفته، واحد نجف آباد.

DOI:

مقدمه

علیرغم مزایای زیاد دیرگدازهای منیزیا– دولومایی(MgO-CaO) از جمله مقاومت به خوردگی بالا در مقابل سرباره بازی، عملکرد دمایی بالا (دیرگدازی بالا)، توانایی تولید فولاد مذاب تمیز و صرفه اقتصادی (به دلیل وجود منابع فراوان از دولومیت و منیزیت در ایران)، کاربرد این نوع دیرگداز به دلیل مقاومت به هیدراته شدن ضعیف آن‌ها در صنایع مختلف با محدودیت روبه‌رو شده‌است. در این نوع دیرگدازها آهک آزاد (CaO) و منیزیا (MgO)، به راحتی توانایی جذب رطوبت و بخار آب را داشته و با آن واکنش می‌دهند، که انبساط حجمی حاصل می‌تواند منجر به متلاشی شدن این نوع از دیرگدازها شود [۱-٤]. در سال‌های اخیر به منظور بهینه سازی خواص دیرگدازهای منیزیا – دولومایی (MgO-CaO) تحقیقاتی برروی این نوع دیرگدازهای انجام شده‌است. در این نوع دیرگدازها، منیزیای تف‌جوشی شده به منظور افزایش مقاومت دیرگداز در برابرخوردگی و افزایش دیرگدازی به کار می‌رود [٥]. درصد بالای منیزیا باعث بوجود آمدن خواص مناسبی از قبیل افزایش مقاومت به خوردگی توسط سرباره، افزایش استحکام سرد وگرم و افزایش مقاومت به سایش در دیرگدازهای منیزیا – دولومایی می‌شود [٦-٨]. از جمله روش‌های استفاده شده برای افزایش مقاومت به هیدراته شدن این نوع دیرگدازها عبارتند از پوشش با قیر و قطران [۹]، استفاده از ترکیبات اکسیدی [۱،۷،۱۰-۱۳] و پوشش‌دهی کربناتی و فسفاتی این **نوع** دیرگدازها [۹]. روش‌های فوق اگرچه با موفقیت هایی همراه بوده است اما به دلیل وجود برخی مشکلات از قبیل آلودگی‌های زیست محیطی، ورود برخی ناخالصی‌های ازقبیل فسفر به داخل مذاب فولاد [۹-۱۱]، کاهش دیرگدازی [۱-۳] و غیره استفاده از آنها با محدودیت روبه رو شده است. در فعالیت حاضر اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن و اکسید زیرکونیم بر مقاومت به هیدراته شدن این نوع دیرگدازها بررسی شده است تا ضمن دستیابی به ترکیبی مناسب با مقاومت به هیدراته شدن بالا، این افزودنی‌ها حداقل اثر منفی (کاهش دیرگدازی بواسطه حضور نانو ذرات اکسید آهن) و صرفه اقتصادی نیز داشته باشد.

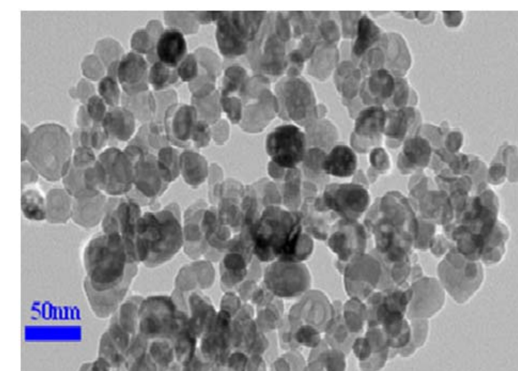
فعالیت‌های تجربی

برای تهیه منیزیا و دولومای مورد نیاز از منیزیت معدن بیرجند و دولومیت زفره اصفهان، که پس از خردایش، به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند، استفاده شده است. آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومای مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است. همچنین از نانو ذرات اکسید آهن و از نانو ذرات زیرکونیا تثبیت نشده آفریقای جنوبی با ساختار مونوکلینیک (بادلیت) به عنوان افزودنی در تهیه و ساخت نمونه‌ها استفاده شده است (شکل (۱) و (۲)، جدول (۲) و (۳)). دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی (منیزیا و دولوما) در محدوده (۰-۰/۲، ۲-۰/۲-۰/۷، ۷/ ۰-۱ میلیمتر) مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۵٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه‌ای با ابعاد ۳۰ ×۳۰ میلیمتر تحت فشار ۹۰ مگاپاسکال تهیه و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ٢٤ ساعت خشک و با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به دمای ۱٦٥۰ درجه سانتیگراد رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شدند. به منظور بررسی‌های فازی از دستگاه پراش اشعه ایکس(XRD) ساخت شرکت زیمینس تحت ولتاژ ۳۰ کیلوولت و جریان ۲۵ میلی‌آمپر و جهت بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز نقطه‌ای (EDX) ساخت شرکت Cambridge مدل Sterio scan-S360استفاده شده است. همچنین آزمون مقاومت به هیدراته شدن بر مبنای استاندارد ASTM 92

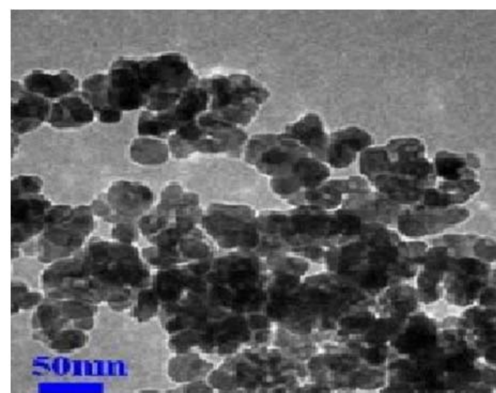
C544انجام شد و اندازه‌گیری تخلخل و دانسیته ظاهری نمونه‌ها با روش غوطه وری با استفاده از مایع نفت مطابق استاندارد ASTM C20-87 انجام گرفته است.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومای مصرفی

اکسید	منیزیا (درصد وزنی)	دولوما (درصد وزنی)
MgO	۹۳/۲	۳۷/۲
CaO	۲/۷	۵۷/۷
TiO_2	۰/۲	۰/۲
MnO	۰/٤٥	۰/۱۸
Fe_2O_3	۰/٦	۰/٦
Al_2O_3	۱/٦	۲/۸
SiO_2	۰/۸	۰/۷
L.O.I	۰/۳	۰/٤٤



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات اکسید آهن مصرفی



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات اکسیدزیرکونیم مصرفی

جدول ۲ مشخصات نانو ذرات مصرفی

اکسید	اندازه دانه (nm)	خلوص (٪)
نانو اکسید آهن	٤۰-٥۰	> ۹۹/۹۰
نانو اکسید زیرکونیم	۳۰-۳٥	>۹٦

جدول ۳ کدگذاری نام نمونه‌ها

کد نمونه	نانواکسید آهن	نانو اکسید زیرکونیم
MC35	0	0
MC35F2	2	0
MC35F4	4	0
MC35F6	6	0
MC35F8	8	0
MC35Z2	0	2
MC35Z4	0	4
MC35Z6	6	6
MC35Z8	8	8
MC35F2Z4	2	4
MC35F3Z3	3	3
MC35F4Z2	4	2

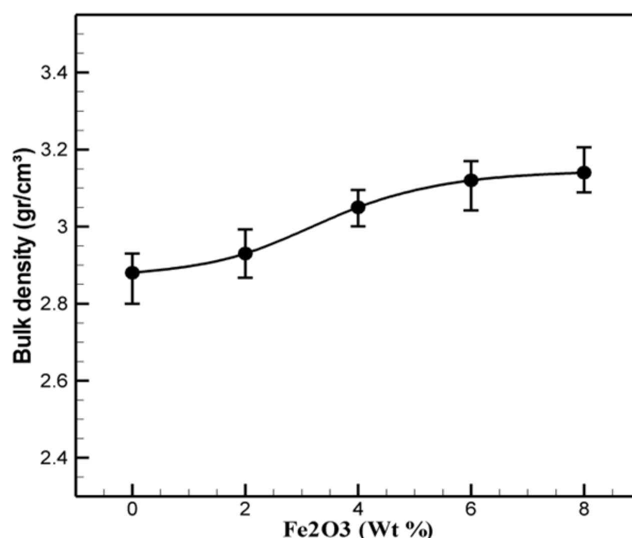
بحث و نتیجه‌گیری

نتایج آزمون تخلخل و دانسیته ظاهری

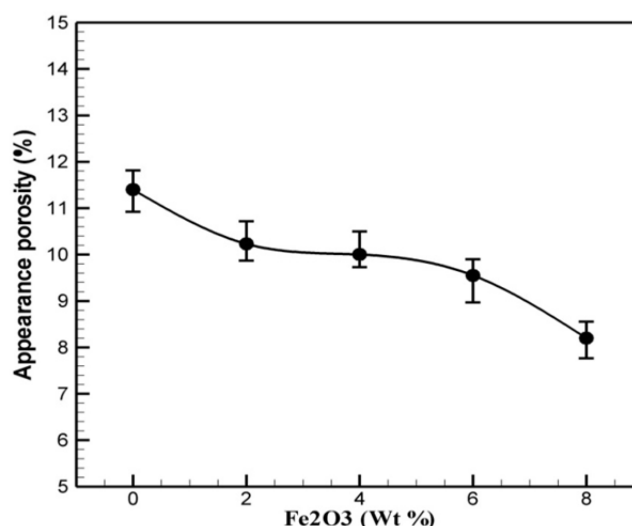
نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسیدآهن.

شکل‌های (۳) و (٤) روند تغییرات دانسیته ظاهری (BD) و تخلخل ظاهری(AP) نمونه‌های فاقد و شامل درصدهای مختلف از نانوذرات اکسیدآهن (۰،۲،٤،٦ و۸ wt.٪) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کم‌ترین میزان دانسیته ظاهری (۲/۸۸ گرم بر سانتیمتر مکعب) و بیش‌ترین میزان تخلخل ظاهری (۱۱/٤۰ درصد) مربوط به نمونه فاقد افزودنی می‌باشد. اما با افزایش میزان نانو ذرات اکسیدآهن روند تغییرات دانسیته ظاهری به صورت افزایشی و روند تغییرات تخلخل ظاهری به صورت کاهشی بوده به طوری‌که بیش‌ترین میزان دانسیته ظاهری و کم‌ترین میزان تخلخل ظاهری مربوط به نمونه دارای ۸ درصد وزنی نانوذرات اکسیدآهن به ترتیب به میزان (۳/۱۳ گرم بر سانتیمتر

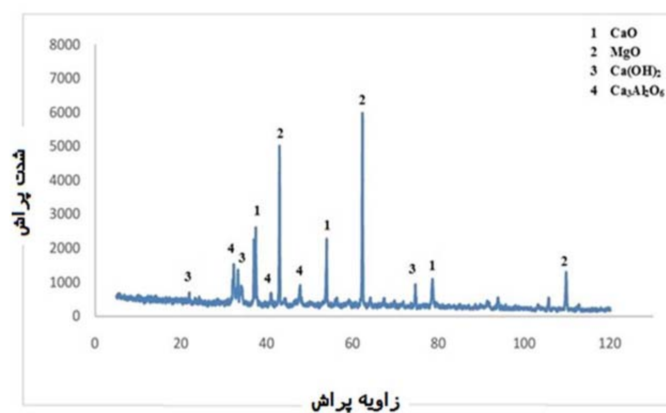
مکعب) و(۸/۲۰ درصد) می‌باشد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (شکل‌های ۵-۷) و جدول (٤) مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات اکسیدآهن با تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین باعث بهبود زینترینگ نمونه‌ها از طریق مکانیزیم فاز مایع و در نتیجه کاهش تخلخل‌ها و رشد بیش‌تر دانه‌ها شده است که همین امر منجر به ایجاد ساختار متراکم تر ودانسیته ظاهری بالاتر برای نمونه-های شامل افزودنی در مقایسه با نمونه فاقد افزودنی شده است. تشکیل فاز مذاب بیش‌تر برای نمونه شامل ۸ درصد وزنی نانو ذرات اکسید آهن (شکل۷- د) دانسیته بالاتر و تخلخل کم‌تر را برای این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها شامل نانو ذرات اکسیدآهن به وجود آورده‌است.



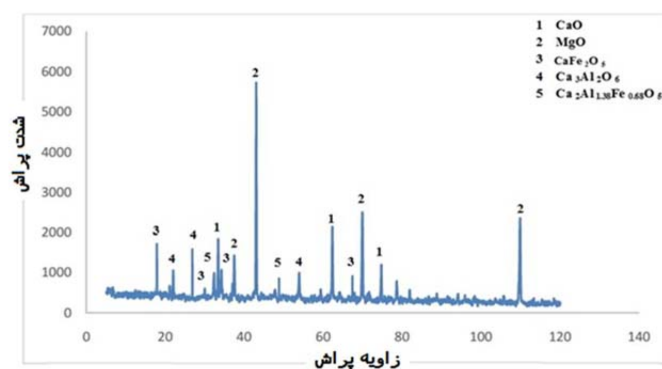
شکل ۳ نمودار تغییرات دانسیته ظاهری برای نمونه‌های شامل ٦،٤،٢،٠ و۸ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن و زینتر شده در دمای $1650^{\circ}C$



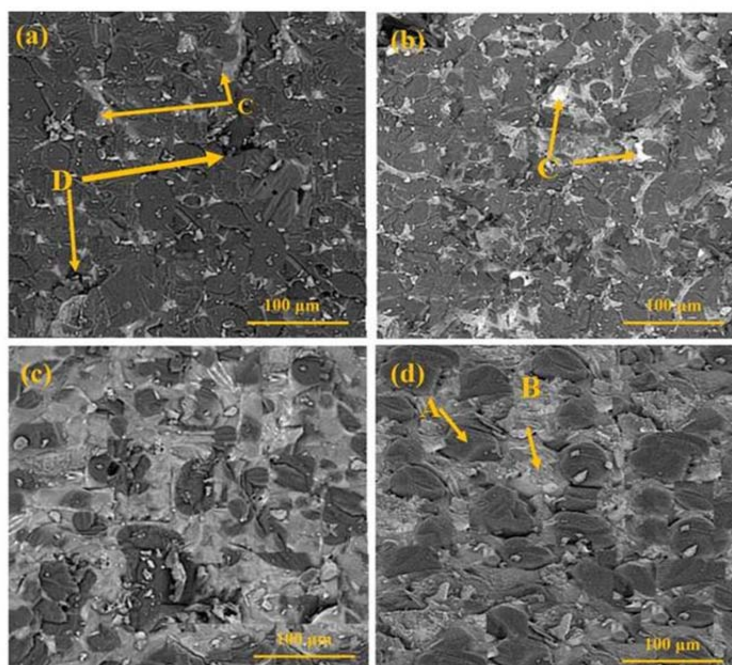
شکل ٤ نمودار تغییرات تخلخل ظاهری برای نمونه‌های شامل ٦،٤،٢،٠ و ۸ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن و زینتر شده در دمای $1650^{\circ}C$



شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $MC_{35}F_2$ زینتر شده در دمای □۱٦۵۰

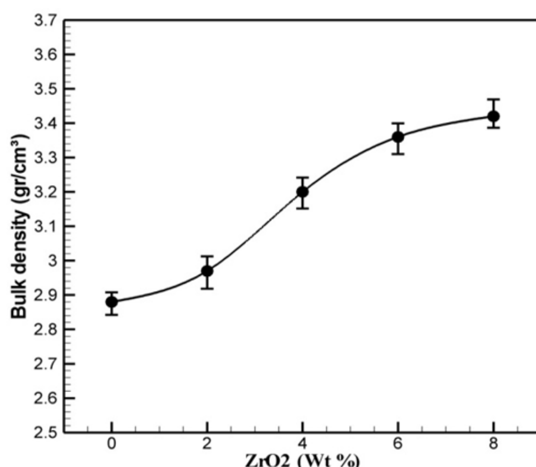


شکل ٦ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $MC_{35}F_8$ زینتر شده در دمای $^{\circ}C$ ۱٦۵۰

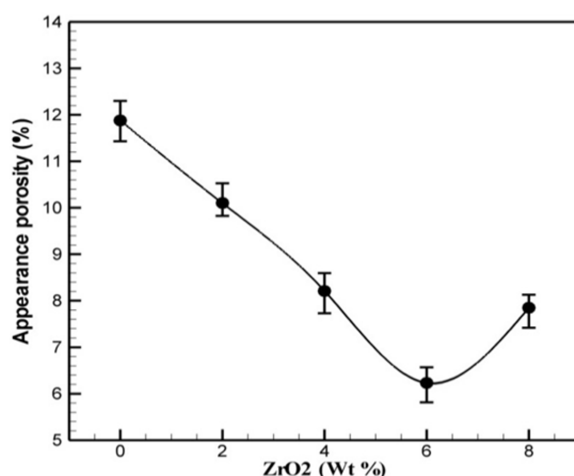


شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های الف)MC35، ب)MC35F4، ج) MC35F6 و د)MC35F8
زینتر شده در دمای $^{\circ}C$ ۱٦۵

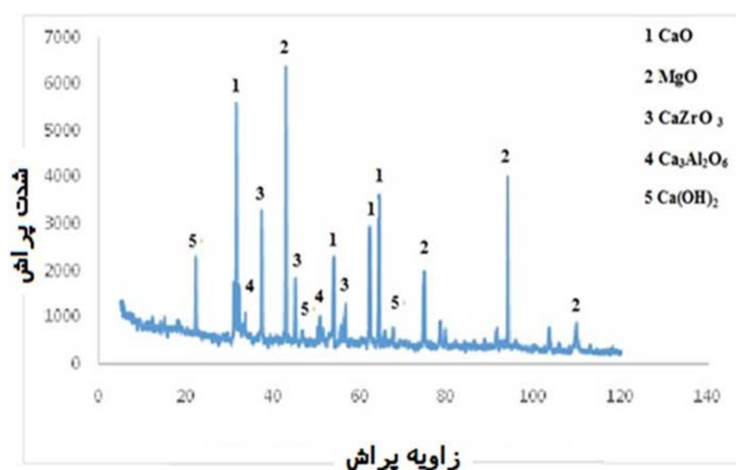
نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات زیرکونیا. شکل-های (۸) و (۹) روند تغییرات دانسیته ظاهری و تخلخل ظاهری را برای نمونه‌های فاقد و شامل درصدهای مختلف (۰،۲،۴،٦ و٪.۸wt) نانوذرات زیرکونیا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود تفاوت زیادی بین تخلخل ظاهری و دانسیته ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات زیرکونیا وجود دارد. با افزایش میزان افزودنی نانو ذرات زیرکونیا تا ٦٪ وزنی، دانسیته ظاهری نمونه‌ها روند افزایشی وتخلخل ظاهری روند کاهشی داشته است. اما با افزایش بیش‌تر نانو ذرات زیرکونیا تا ۸ درصد وزنی روند تغییرات تخلخل ظاهری به مقدار اندکی افزایش داشته است و در بین نمونه‌ها، نمونه شامل ۸ درصد وزنی زیرکونیا ($MC_{35}Z_8$) دارای بیش-ترین مقدار دانسیته ظاهری و نمونه شامل ٦ درصد وزنی زیرکونیا ($MC_{35}Z_6$) دارای کم‌ترین مقدار تخلخل ظاهری می‌باشد. به طور کلی در سیستم‌های دیرگداز با اتصال سرامیکی تخلخل ظاهری و دانسیته ظاهری از یک سو تابع توزیع اندازه ذرات و دانسیته هریک از اجزا و از سوی دیگر به فرآیند زینترینگ و انجام واکنش‌های در حین فرآیند پخت که با تغییرات حجمی همراه هستند، وابسته می‌باشد [۳]. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس (شکل‌های (۱۰) و (۱۱)) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل (۱۲)) و آنالیز نقطه‌ای (EDX) (جدول۵) نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید زیرکونیم مشاهده می‌شود تشکیل فاز انبساطی زیرکونات کلسیم ($CaZrO_3$) منجر به کاهش تخلخل‌ها و تراکم بیش‌تر نمونه‌ها شده است. تشکیل این فاز باعث ایجاد یک اتصال قوی در زمینه دیرگداز میان ذرات منیزیا و کلسیا شده و در نتیجه تراکم بیش‌تر بدنه را در پی دارد. از طرف دیگر دانسیته نمونه تابع دانسیته هر یک از اجزا سیستم می‌باشد. با افزایش نانو ذرات زیرکونیا و جایگزین شدن در سیستم، به دلیل دانسیته بالاتر زیرکونیا (۵/٦۸ گرم بر سانتیمتر مکعب) [۷] نسبت به منیزیا (۳/۵۹ گرم بر سانتیمتر مکعب) وکلسیا (۲/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب) [۱۰] وزن مخصوص ظاهری به تدریج افزایش می‌یابد. اما همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمونه شامل ۸ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا دارای تخلخل ظاهری بیش‌تری نسبت به نمونه شامل ٦ درصد وزنی اکسید زیرکونیم می‌باشد. دلیل این افزایش تخلخل، تشکیل میکروترک‌هایی هستند که به خاطر انبساط حجمی فاز زیرکونات کلسیم و یا به دلیل عدم تطابق رفتار حرارتی فازهای اصلی زمینه یعنی منیزیا (α=(۱۳/٦ * ۱۰– ٦ $°C^{-1}$)، کلسیا (α=(۱۳/٦ * ۱۰– ٦ $°C^{-1}$) و فاز زیرکونات کلسیم (α=(۷ * ۱۰– ٦ $°C^{-1}$)، بوجود آمده در شبکه، تشکیل شده‌اند [۵].



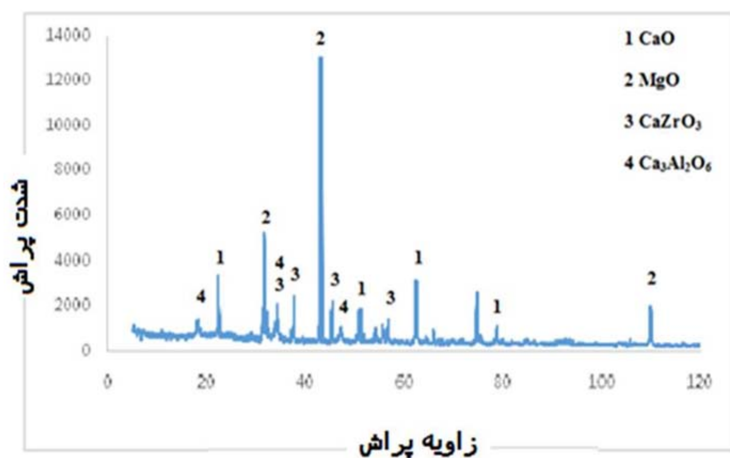
شکل ۸ نمودار تغییرات دانسیته ظاهری برای نمونه‌های شامل ۰،۲،۴،٦ و ۸ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا و زینتر شده در دمای ۱٦۵۰ $^{\circ}C$



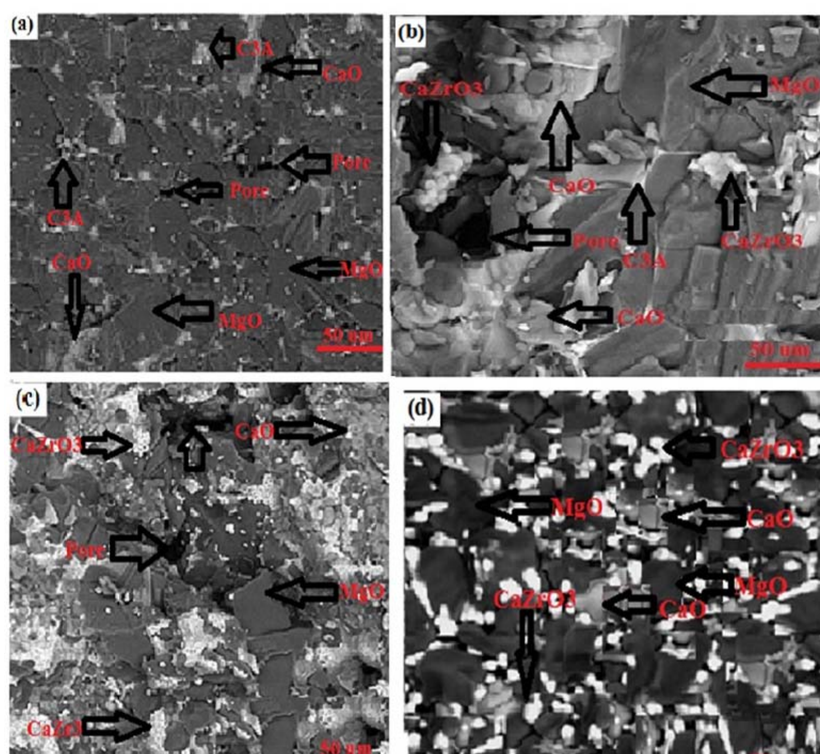
شکل ۹ نمودار تغییرات دانسیته ظاهری برای نمونه‌های شامل ۰،۲،۴،۶ و ۸ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا و زینتر شده در دمای $1650\,^\circ C$



شکل ۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه $MC_{35}Z_2$ و زینتر شده در دمای $1650\,^\circ C$



شکل ۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه $MC_{35}Z_8$ و زینتر شده در دمای $1650\,^\circ C$



شکل ۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های a) فاقد افزودنی b) ۲٪، c) ۶٪ و d) ۸٪ وزنی نانو ذرات اکسیدزیرکونیم و زینتر شده در دمای $1650\,^{\circ}C$

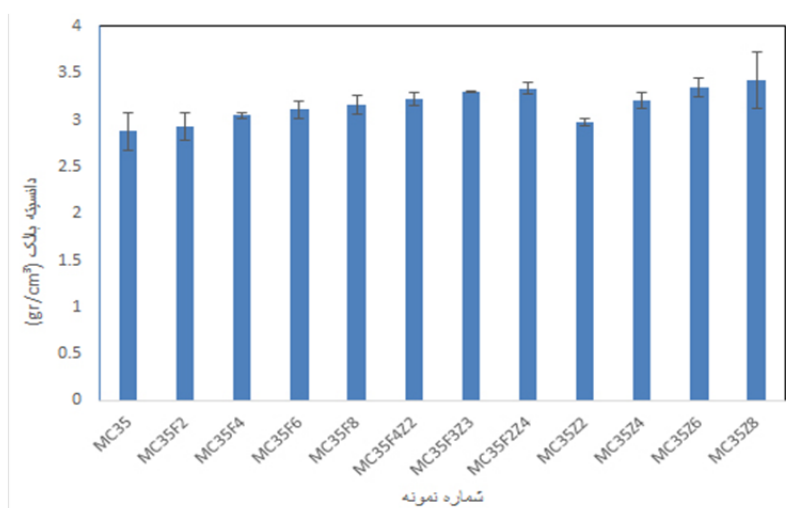
جدول ٤ آنالیز نقطه‌ای از نقاط ۱)A، ۲)B و ۳)C

عنصر	نقطه A (Wt.%)	نقطه B (Wt.%)	نقطه C (Wt.%)
O	۳۸/۲۰	۲۲/٤۲	٦۹/۳٥
Mg	٦۱/٥٦	-	۱/٥٦
Si	–	–	۲/۹٦
Ca	–	٥۷/۱۹	۱٥/۱٥
Fe	-	۱۹/۸	۱/۷
Al	–	–	۹/۱
Au	۰/۲٤	۰/٥۹	۰/۱۸

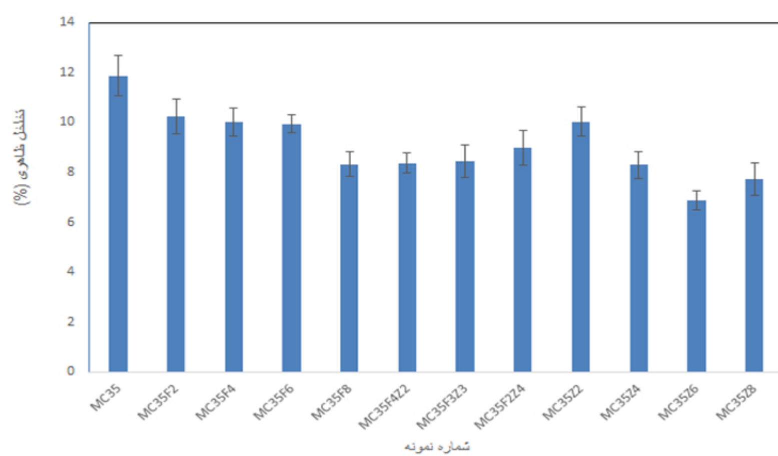
جدول ٥ آنالیز عنصری از نقاط A) منیزیا (MgO) B) زیرکونات کلسیم ($CaZrO_3$) و C) کلسیا (CaO)

عنصر	نقطه A (wt%)	نقطه B (wt%)	نقطه C (wt%)
Mg	٥۷/۱۹	–	–
Ca	–	۱۱/۲	٥٥/٥٦
O	٤۲/۲۱	۲۰/۲۲	٤٤/۲۰
Zr	–	٥۸/٥	–
Au	۰/٥۹	۰/۱٥	۰/۲٤

نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسیدآهن و زیرکونیم. مطابق نمودار شکل (۱۳) و (۱٤)، نمونه‌های دارای هر دو افزودنی نانو ذرات اکسید آهن و اکسید زیرکونیم، دارای دانسیته بیشتری نسبت به نمونه‌های دارای نانو ذرات اکسید آهن می‌باشند. همچنین میزان دانسیته آنها از نمونه شامل ٤ و۲ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا نیز بیشتر است. با اضافه کردن نانو ذرات زیرکونیا به سیستم، به دلیل بالاتر بودن دانسیته زیرکونیا نسبت به منیزیا، کلسیا و اکسیدآهن وهمچنین به دلیل ایجاد فاز زیرکونات کلسیم دانسیته سیستم افزایش یافته است. در نمونه‌های شامل هر دو افزودنی به دلیل تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین میزان تخلخل کاهش یافته‌است. اما در نمونه شامل ۲ درصد وزنی اکسید آهن و ٤ درصد وزنی اکسید زیرکونیم مقدار تخلخل اندکی افزایش یافته است. این میزان افزایش به دلیل انبساط ناشی از ایجاد فاز زیرکونات کلسیم و همچنین عدم انطباق حرارتی فازهای منیزیا، کلسیا و زیرکونات کلسیم می‌باشد که منجر به ایجاد میکروترک‌ها و افزایش تخلخل سیستم شده است. در نمونه‌های شامل هر دو افزودنی حضور همزمان فازهای با نقطه ذوب پایین و همچنین فازهای با دانسیته بالا، منجر به افزیش دانسیته کلی سیستم شده است.



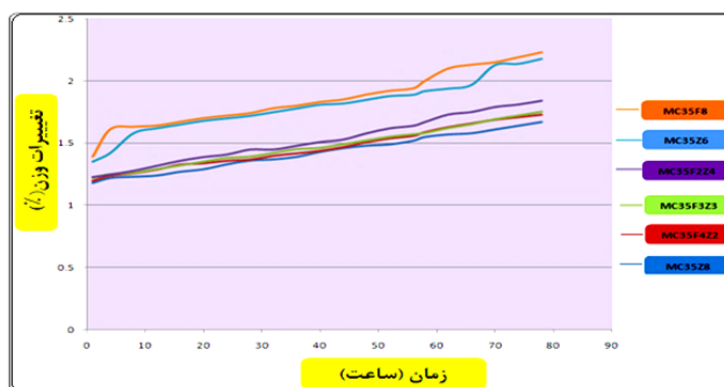
شکل ۱۳ روند تغییرات دانسیته ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات زیرکونیا زینتر شده در دمای $1650^{\circ}C$



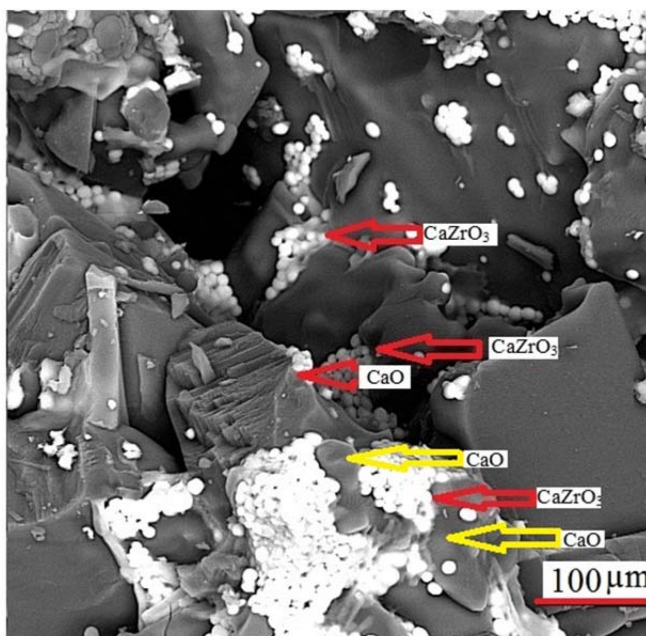
شکل ۱٤ روند تغییرات تخلخل ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید زیرکونیم زینتر شده در دمای $1650^{\circ}C$

نتایج آزمون مقاومت به هیدراته شدن

نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن و زیرکونیم. با بررسی نمودار شکل (۱۵)، که درصد تغییرات وزن را بر حسب زمان نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که نمونه‌های دارای نانوذرات اکسید زیرکونیا نسبت به نمونه‌های دارای نانوذرات اکسید آهن از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری برخوردار می‌باشند. استفاده هم زمان از نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات زیرکونیا منجر به بهبود مقاومت به هیدراته شدن دیرگدازهای منیزیا- دولومایی شده‌است. مکانیزم بهبود مقاومت به هیدراته شدن این نمونه‌ها شامل استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در کنار کلسیای موجود در دولومای مصرفی با تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین (CAF،C_3A,C_2F) حول دانه‌های منیزیا و کلسیا را پوشانده و با ایجاد ممانعت فیزیکی هیدراته شدن آن‌ها را به تأخیر انداخته است. همچنین با تشکیل فازهای زودگداز نام برده از میزان فاز CaO آزاد در سیستم، که از تمایل شدید به هیدراته شدن دارد، کاسته می‌شود. اما استفاده از نانوذرات زیرکونیا در دیرگدازهای منیزیا- دولومایی با تشکیل فاز $CaZrO_3$ با نقطه ذوب۲٤۳۵ درجه سانتیگراد در دمای پخت نمونه‌ها باعث تشکیل فاز مایع نمی‌شود ولی در اثر تشکیل این فاز انرژی آزاد شده و سبب تشویق فرآیند زینتر خواهد شد (زینتر واکنشی) [۷،۵] که به دلیل کاهش میزان و اندازه تخلخل‌های موجود و همچنین احاطه ذرات اصلی زمینه دیرگداز یعنی CaO و MgO توسط فاز ایجاد شده و کاهش میزان CaO (به دلیل بزرگتر بودن شعاع اتمی Ca^{2+} از Mg^{2+} و در نتیجه ضعیف‌تر بودن استحکام پیوند $Ca-O$ از $Mg-O$ تمایل واکنش Zr^{4+} با CaO بیشتر از MgO بوده است) سبب بهبود مقاومت به هیدراته شدن شده است. مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (١٦) یون های $Zr4+$ بیش‌تر در مناطق غنی از کاتیون $Ca2+$ مشاهده می‌شوند. کاتیون-های $Zr4+$ ترجیح می‌دهند با CaO موجود در بدنه دیرگداز تشکیل محلول جامد دهند. در حقیقت مقدار پارامتر شبکه مربوط به CaO نسبت به MgO کاهش بیش‌تری دارد. اما در نمونه شامل نانو ذرات اکسید آهن به دلیل تشکیل فازهای زود گداز و قرار گرفتن در مرزدانه‌ها و تخلخل‌ها، منجر به افزایش اندازه دانه CaO و MgO می‌شود که این رشد دانه برای اکسید کلسیم (CaO) نسبت به منیزیم (MgO) بیش‌تر می‌باشد. تشکیل جاهای خالی، سیستم $MgO-CaO$ را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با تشکیل سطوح جدید به خاطر ایجاد جاهای خالی کاتیونی و آنیونی در سیستم در اثر نیروی جاذبه الکتراستاتیکی آنیون‌ها درجاهای خالی، انرژی سطوح کاهش یافته و با تسهیل فرآیند نفوذ، زینترینگ بهبود می‌یابد. این تاثیرات دانسیته سیستم و در نتیجه مقاومت به هیدراته شدن آن را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۵ نمودار تغییرات وزن برحسب زمان نمونه‌های $MC_{35}F_8$، $MC_{35}Z_6$، $MC_{35}F_2Z_4$، $MC_{35}F_3Z_3$، $MC_{35}F_4Z_2$ و $MC_{35}Z_8$ زینتر شده در دمای $۱۶۵۰\ ^\circ C$



شکل ۱۶ تصویر حضور فاز $CaZrO_3$ در مجاورت فاز کلسیا (CaO)

به طور کلی نمونه‌های شامل نانوذرات زیرکونیا از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری نسبت به نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن، و نمونه‌های شامل هر دو افزودنی از تمام نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن (۲،۴،۶،۸ درصد وزنی) و از نمونه‌های شامل ۲،۴،۶ درصد نانوذرات زیرکونیا، برخوردار می‌باشند. هم‌چنین در بین نمونه‌های شامل هر دو افزودنی ($MC_{35}F_4Z_2$ و $MC_{35}F_3Z_3$ و $MC_{35}F_2Z_4$) نمونه $MC_{35}F_4Z_2$ به دلیل مقاومت به هیدراته شدن بیشتر به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد.

نتیجه‌گیری

۱. افزودن نانوذرات اکسید آهن به نمونه‌های منیزیا-دولومایی(MgO-CaO) شامل ۳۵ درصد وزنی کلسیا (CaO) باعث تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل CA و C_3A و C_2F شده است که تشکیل این فازها در دمای زینتر نمونه‌ها باعث بهبود مکانیزیم زینترینگ از طریق فاز مایع می‌شود و با پوشش دانه‌های منیزیا (MgO) و کلسیا (CaO)، کاهش تخلخل‌ها و مرزدانه‌ها منجر به افزایش مقاومت به هیدراته شدن شده است.

۲. در اثر افزودن نانوذرات زیرکونیا، فاز سفید رنگ زیرکونات کلسیم ($CaZrO_3$) با نقطه ذوب (۲۴۳۵ درجه سانتیگراد) تشکیل شده است، به دلیل بزرگ‌تر بودن شعاع اتمی CaO از MgO و در نتیجه کم‌تر بودن استحکام پیوند Ca-O از Mg-O تمایل جایگزینی کاتیون‌ها در CaO نسبت به MgO بیش‌تر بوده، این فاز($CaZrO_3$) در دمای زینتر نمونه‌ها (۱۶۵۰ درجه سانتیگراد) به صورت جامد حضور داشته اما انرژی آزاد شده در اثر تشکیل این فاز، سبب تشویق فرآیند زینتر و در نتیجه بهبود تراکم و در نتیجه افزایش مقاومت به هیدراته شدن شده است.

۳. بیش‌ترین مقاومت به هیدراته شدن در بین نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن نمونه شامل ۸ درصد وزنی ($MC_{35}F_8$) می‌باشد که به دلیل تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین و کاهش دیرگدازی مناسب استفاده در صنعت نمی‌باشد.

۴. ترکیبات شامل نانوذرات زیرکونیا در مقایسه با ترکیبات شامل نانوذرات اکسید آهن از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری برخوردار می‌باشند.

۵. بیش‌ترین مقاومت در برابر هیدراته شدن در بین نمونه‌های شامل نانوذرات زیرکونیا نمونه شامل ۸ درصد وزنی ($MC_{35}Z_8$) می‌باشد که به دلیل عدم صرفه اقتصادی مناسب استفاده در صنعت نمی‌باشد.

در بین نمونه‌های شامل هر دو افزودنی نمونه شامل ٤ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن و ۲ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا ($MC_{35}F_4Z_2$) دارای مقاومت به هیدراته شدن بالاتری نسبت به تمام نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن و نمونه‌های شامل ۲، ٤ و٦ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا می‌باشد. این نمونه با توجه به اثر گدازآوری نانوذرات اکسید آهن و قیمت بالای نانوذرات زیرکونیا، به عنوان ترکیب بهینه شناسایی شد.

مراجع

1. Kashaninia F., S.arpoolaky H., Naghizadeh R., Bagheri A.R., Zamanipour M., "Improving Hydration Resistance Of Magnesia-Doloma Refractories By Iron Oxide Addition", *Iranian Journal Of Materials And Science & Engineering* , Vol. 8, Issue 4, (2011).
2. Zhang H., Zhao H., Zhen J., Yu J., Nie J., "Defect Study of MgO-CaO Material doped With CeO_2". *Journal of the Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 20, pp. 1-5, (2013).
3. Pang C., Li N., Han B., "Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powder". *Journal of Science of Sintering*, Vol. 41, pp. 11-17, (2009).
4. Yin H., Ma Y., Yan J., "Effect of MgO coating on hydration resistance of MgO-CaO clinkers". *Journal of Materials Science Forum*, Vol. 695, pp. 324-327, (2011).
5. Chen M., Lu C., Yu J., "Improvement in performance of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized ZrO_2". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 4633-4638, (2007).
6. Ghosh A., Tripathi H.S.,"Sintering behavior and hydration resistance of reactive dolomite". *Journal of Ceramic International*, Vol. 38, pp. 1315-1318, (2012).
7. Lee J., Cole H., Lee S., "Effect of Fe_2O_3 additions on the hydration resistance of CaO", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 13, Issue 5, pp. 646-650, (2012).
8. Suvorov S.A., Nazmiev M.I., Polovinkina R.S., Maryasev I.G., "Water- resists lime-magnesia clinker". *Journal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 47, Issue 5, pp 38-40, (2006).
9. Chen M., Wang N., Yu J., Yamaguchi A., "Effect of Porosity on Carbonation and Hydration of CaO Material". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1953-1959, (2007).
10. Khlebnikova Y., Zhukovskaya A.E., Seliovanova A.N., "Methods for determining hydration resistance of refractories". *Journal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 48, pp. 2-6, (2007).
11. Yeprem, " Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1651-1655, (2007).
12. Chester J. H., "Refractories production and properties", the metals society, (1983).

13. Ghosh A., Bhattacharay T.K., Mukherjee B., Das S.K., "The effect of CuO addition on the sintering of lime", *Journal of Ceramic International*, Vol. 27, pp. 201-203, (2011).
14. Ghosh A., Bhattacharay T.K., Mukherjee B., Das S.K., "Densification and properties of lime with V_2O_5 additions", *Journal of Ceramic International*, Vol. 30, pp. 2117-2120, (2004).